



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C22C 19/07, C03B 37/095, C22F 1/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/16919 (43) Date de publication internationale: 8 avril 1999 (08.04.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02056 (22) Date de dépôt international: 24 septembre 1998 (24.09.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/12088 29 septembre 1997 (29.09.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ISOVER SAINT-GOBAIN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERTHOD, Patrice [FR/FR]; 42, allée Pierre Lallemant, F-54700 Pont-à-Mousson (FR). LIEBAUT, Christophe [FR/FR]; Grande Rue, F-71640 Mercurey (FR). BERNARD, Jean-Luc [FR/FR]; 51, rue André Houdin, F-60600 Giencourt (FR). (74) Mandataire: MULLER, René; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, NO, PL, SI, SK, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

(54) Title: COBALT BASED ALLOY, ARTICLE MADE FROM SAID ALLOY AND METHOD FOR MAKING SAME

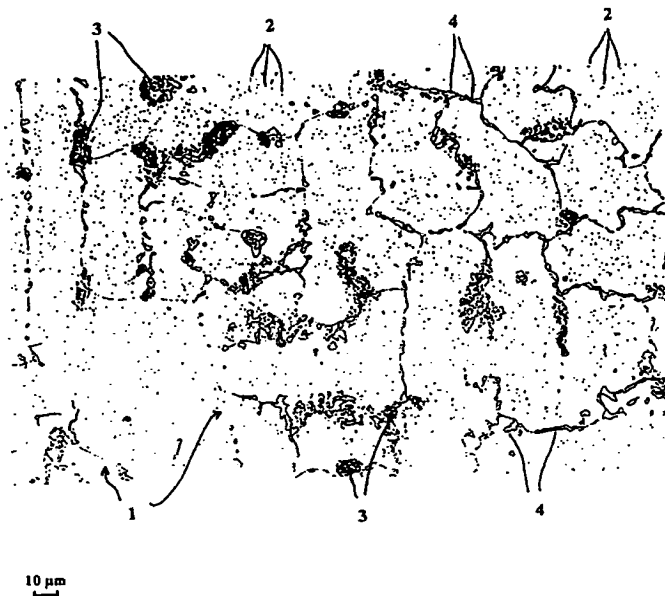
(54) Titre: ALLIAGE A BASE DE COBALT, ARTICLE REALISE A PARTIR DE L'ALLIAGE ET SON PROCEDE DE FABRICATON

(57) Abstract

The invention concerns an alloy based on cobalt provided with mechanical resistance to high temperature, in particular in an oxidising or corrosive environment, comprising essentially the following elements (the proportions mentioned being expressed in weight percentage of the alloy): 26 to 34 % of Cr; 6 to 12 % of Ni; 4 to 8 % of W; 2 to 4 % of Ta; 0.2 to 0.5 % of C; less than 3 % of Fe; less than 1 % of Si; less than 0.5 % of Mn; less than 0.1 % of Zr; the remainder consisting of cobalt and unavoidable impurities, the mol ratio of tantalum relative to carbon being of the order of 0.4 to 1. The invention is applicable to articles mechanically stressed at high temperature, in particular articles used for the preparation and hot transformation of glass.

(57) Abrégé

L'invention concerne un alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute température, en particulier en milieu oxydant ou corrosif, comprenant essentiellement les éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage): 26 à 34 % de Cr, 6 à 12 % de Ni, 4 à 8 % de W, 2 à 4 % de Ta, 0,2 à 0,5 % de C, moins de 3 % de Fe, moins de 1 % de Si, au moins de 0,5 % de Mn, au moins de 0,1 % de Zr, le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant de l'ordre de 0,4 à 1. Application à des articles sollicités mécaniquement à haute température, notamment des articles utilisables pour l'élaboration ou la transformation à chaud du verre.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

**ALLIAGE A BASE DE COBALT, ARTICLE REALISE A PARTIR
DE L'ALLIAGE ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

10

15 La présente invention concerne un alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute température, en particulier en milieu oxydant ou corrosif tel que le verre fondu, utilisable notamment pour la réalisation d'articles pour l'élaboration et/ou la transformation à chaud du verre, tels que des organes de machines de fabrication de laine de verre par fibrage de verre en fusion.

20 La technique de fibrage consiste à laisser tomber continûment du verre liquide à l'intérieur d'un ensemble de pièces de révolution tournant à très grande vitesse de rotation autour de leur axe vertical. Arrêté dans sa chute initiale par le fond d'une pièce interne dite « panier », le verre se répand sous l'effet de la force centrifuge contre la paroi cylindrique percée de trous de cette même pièce. Ces
25 trous laissent passer le verre qui, toujours sous l'effet de la force centrifuge, va se plaquer contre la paroi dite « bande » d'une pièce externe dite « assiette » qui est également percée de trous, ceux-ci étant plus petits que les précédents. Toujours sous l'effet de la force centrifuge, le verre traverse la bande de l'assiette de toutes parts sous la forme de filaments de verre fondu. Un brûleur annulaire situé au-
30 dessus de l'extérieur de l'assiette, produisant un courant de gaz descendant longeant la paroi extérieure de la bande, dévie ces filaments vers le bas en les étirant. Ceux-ci se « solidifient » ensuite sous la forme de laine de verre. Les pièces appelées « panier » et « assiette » sont des outils de fibrage très sollicités thermiquement (chocs thermiques lors des démarrages et arrêts), mécaniquement
35 (force centrifuge, érosion due au passage du verre) et chimiquement (oxydation et corrosion par le verre fondu, et par les gaz chauds sortant du brûleur pour l'assiette).

A titre indicatif la température opérationnelle est de l'ordre d'au moins

1000°C, pour que le verre présente une viscosité convenable.

Dans ces conditions, les principaux modes de détérioration de ces organes sont : la déformation par fluage à chaud des parois verticales, l'apparition de fissures horizontales ou verticales, l'usure par érosion des orifices de fibrage, qui
5 nécessitent le remplacement pur et simple des organes. Leur matériau constitutif se doit donc de résister pendant un temps de production suffisamment long pour rester compatible avec les contraintes techniques et économiques du procédé.

Un matériau convenable est décrit dans le document FR-A-2 536 385. Il s'agit d'un superalliage à base de nickel renforcé par des carbures de chrome et
10 de tungstène du type $(W,Cr)_{23}C_6$ présents sous deux formes : des carbures eutectiques répartis aux joints de grain en un réseau intergranulaire continu assurant la rigidité d'ensemble ; et des carbures fins (précipités secondaires) répartis d'une manière dense et homogène dans les grains de la matrice de nickel apportant une résistance au fluage intragranulaire.

15 La résistance à l'oxydation et à la corrosion à la température d'utilisation est assurée par la haute teneur en chrome de l'alliage qui forme une couche protectrice d'oxyde de chrome Cr_2O_3 à la surface de la pièce en contact avec le milieu oxydant. Une diffusion permanente du chrome vers le front de corrosion permet le renouvellement de la couche d'oxydes Cr_2O_3 en cas de déchirure ou
20 autre dégradation.

Les températures de fonctionnement auxquelles cet alliage peut être utilisé avec succès sont cependant limitées à une valeur maximale de l'ordre de 1000 à 1050°C. Au-delà de cette température maximale, le matériau manifeste un manque de résistance, à la fois sur le plan mécanique avec l'apparition de
25 fissures, et sur le plan de la corrosion, les fissures laissant pénétrer le milieu corrosif au sein du matériau.

Ce problème de dégradation rapide à température relativement élevée rend impossible l'utilisation de ce type d'alliage pour la fabrication de laine minérale à partir de verres très visqueux (tels que le basalte) que l'on ne peut pas fibrer à des
30 températures inférieures à 1100°C.

Pour répondre à ce besoin d'un matériau présentant une bonne résistance mécanique, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion par le verre à de très hautes températures, on a proposé d'utiliser des superalliages à base de

cobalt, élément dont la résistance intrinsèque est supérieure à celle du nickel.

Ces alliages contiennent toujours du chrome pour la résistance à l'oxydation, ainsi que généralement du carbone et du tungstène pour obtenir un effet de renforcement par précipitation de carbures. Ils renferment également du nickel en solution solide qui stabilise le réseau cristallin du cobalt en cubique face
5 centrée à toutes températures.

La seule présence de ces éléments ne suffit cependant pas pour atteindre les propriétés escomptées et de nombreuses tentatives ont été faites pour améliorer encore les propriétés des alliages à base de cobalt.

10 Ces tentatives reposent généralement sur l'addition d'éléments réactifs dans la composition de l'alliage.

Ainsi, FR-A-2 699 932 décrit un alliage à base de cobalt renfermant du rhénium, pouvant comprendre en outre notamment du niobium, de l'yttrium ou autres terres rares, du bore et/ou du hafnium. US-A-4 765 817 décrit un alliage à
15 base de cobalt, chrome, nickel, tungstène comprenant également du bore et du hafnium. FR-A-2 576 914 utilise également du hafnium. EP-A-0 317 579 décrit un alliage renfermant du bore et exempt de hafnium, mais contenant de l'yttrium. US-A-3 933 484 concerne aussi un alliage renfermant du bore. US-A-3 984 240 et US-A-3 980 473 décrivent l'utilisation d'yttrium et dysprosium.

20 Ces éléments sont très coûteux et leur mauvais rendement d'incorporation oblige généralement à les surdoser lors de l'élaboration de l'alliage, ce qui augmente d'autant plus la part des matières premières dans le coût du matériau. A cet égard, on note que nombre de ces documents enseignent d'utiliser des teneurs élevées en chrome (de l'ordre de 35 à 36 %) également coûteux.

25 La présence de ces éléments de très forte réactivité impose de préparer l'alliage par la technologie délicate de fusion et coulée sous vide, avec un appareillage nécessitant un investissement important.

Par ailleurs, ces alliages présentent encore un risque marqué de fragilité à haute température en milieu corrosif tel que le verre fondu.

30 Il persiste donc le besoin d'un nouvel alliage ayant de bonnes propriétés mécaniques à haute température, en particulier en milieu oxydant et/ou corrosif tel que le verre fondu, qui soit en outre facile et relativement peu coûteux à élaborer.

Ce but, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, a été atteint par

l'invention grâce à un alliage comprenant essentiellement les éléments suivants, les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage :

	Cr	26 à 34 %
	Ni	6 à 12 %
5	W	4 à 8 %
	Ta	2 à 4 %
	C	0,2 à 0,5 %
	Fe	moins de 3 %
	Si	moins de 1 %
10	Mn	moins de 0,5 %
	Zr	moins de 0,1 %

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant de l'ordre de 0,4 à 1.

L'invention permet, grâce à une sélection très précise des proportions des
15 éléments constitutifs de l'alliage, plus particulièrement carbone et tantale, d'optimiser le mode de renforcement de l'alliage. Ainsi on peut dire de façon générale que, bien que l'alliage selon l'invention présente une teneur en carbone relativement faible par rapport à l'art antérieur, le renforcement par précipitation de carbures a pu être amélioré en optimisant la répartition des carbures au sein
20 du matériau.

La description qui va suivre donne plus de détails sur l'importance des constituants de l'alliage et de leurs proportions respectives.

Le cobalt, qui constitue la base de l'alliage selon l'invention, apporte de par son caractère réfractaire (point de fusion égal à 1495°C) une résistance
25 mécanique intrinsèque à haute température de la matrice.

Le nickel, présent dans l'alliage sous forme d'une solution solide en tant qu'élément stabilisant la structure cristalline du cobalt, est utilisé dans la gamme de proportions habituelle de l'ordre de 6 à 12 %, avantageusement de 8 à 10 % en poids de l'alliage.

30 Le chrome contribue à la résistance mécanique intrinsèque de la matrice dans laquelle il est présent en partie en solution solide. Il contribue également au renforcement de l'alliage sous forme de carbures de type $M_{23}C_6$ avec $M=(Cr,W)$ présents aux joints de grains, où ils empêchent le glissement grain sur grain, et à

l'intérieur des grains sous forme d'une dispersion fine, où ils apportent une résistance au fluage intragranulaire. Sous toutes ses formes, le chrome contribue à la résistance à la corrosion en tant que précurseur d'oxyde de chrome formant une couche protectrice à la surface exposée au milieu oxydant. Une quantité minimale de chrome est nécessaire pour la formation et le maintien de cette couche protectrice. Une teneur en chrome trop élevée est cependant néfaste à la résistance mécanique et à la ténacité aux températures élevées, car elle conduit à une rigidité trop élevée et une aptitude à l'allongement sous contrainte trop faible incompatible avec les contraintes à haute température.

De façon générale, la teneur en chrome d'un alliage selon l'invention sera de 26 à 34 % en poids, de préférence de l'ordre de 28 à 32 % en poids, avantageusement d'environ 29 à 30 % en poids.

Le tungstène participe avec le chrome à la formation des carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ intergranulaires et intragranulaires, mais se trouve aussi en solution solide dans la matrice dont cet atome lourd distord localement le réseau cristallin et gêne, voire bloque, la progression des dislocations quand le matériau est soumis à un effort mécanique. Une quantité minimale est souhaitable en liaison avec la teneur en chrome, pour favoriser les carbures de type $M_{23}C_6$ aux dépens des carbures de chrome Cr_7C_3 qui sont moins stables à haute température. Si cet élément a des effets bénéfiques sur la résistance mécanique, il présente néanmoins l'inconvénient de s'oxyder à haute température sous la forme de composés très volatils tels que WO_3 . Une quantité trop élevée de tungstène dans l'alliage se traduit par un comportement en corrosion généralement insatisfaisant.

Un bon compromis est atteint selon l'invention avec une teneur en tungstène de l'ordre de 4 à 8 % en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 7 % en poids, avantageusement de l'ordre de 5,5 à 6,5 % en poids.

Le tantale également présent en solution solide dans la matrice de cobalt apporte une contribution complémentaire à la résistance intrinsèque de la matrice, de façon similaire au tungstène. Il est capable en outre de former avec le carbone des carbures TaC présents aux joints de grains qui apportent un renforcement intergranulaire, en complément des carbures $(Cr,W)_{23}C_6$, en particulier à très haute température (par exemple de l'ordre de 1100°C) en raison de leur plus grande stabilité à haute température. La présence de tantale dans l'alliage selon

l'invention a également un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion.

La teneur minimale en tantale permettant d'obtenir la résistance désirée est de l'ordre de 2 %, la limite supérieure pouvant être choisie à environ 4 %. La quantité de tantale est avantageusement de l'ordre de 2,5 à 3,5 % en poids, notamment de 2,8 à 3,3 %.

Un autre constituant essentiel de l'alliage est le carbone, nécessaire à la formation des précipités de carbures métalliques. Les présents inventeurs ont mis en évidence l'influence de la teneur en carbone sur les propriétés de l'alliage.

De façon surprenante, alors que l'art intérieur enseigne d'utiliser le carbone en des teneurs relativement élevées, supérieures à 0,5 % en poids, une teneur en carbone plus faible donne d'excellentes propriétés mécaniques à haute température avec une très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, malgré la proportion de carbures peu élevée qui en découle.

Selon l'invention, une teneur en carbone dans la gamme de 0,2 à 0,5 % en poids suffit pour obtenir une précipitation de carbures suffisamment dense pour un renfort mécanique intergranulaire et intragranulaire efficace. Il semblerait en particulier que les carbures intergranulaires, qui se répartissent de façon discontinue aux joints de grains de l'alliage, contribuent avantageusement aux propriétés mécaniques en s'opposant au fluage grain sur grain, ceci sans pour autant favoriser la propagation des fissures comme cela peut être le cas avec les carbures en général.

Avantageusement la teneur en carbone est de l'ordre de 0,3 à 0,45 % en poids, de préférence de l'ordre de 0,35 à 0,42 % en poids.

Selon l'invention, la relativement faible teneur en carbures est compensée d'une part par une répartition adaptée (discontinue) des carbures intergranulaires, et d'autre part par une «qualité» de carbures adaptée, à savoir la présence d'une certaine proportion de carbures de tantale aux joints de grains.

Les inventeurs ont découvert que la nature des carbures métalliques constituant les phases intergranulaires dépend du ratio atomique Ta/C et qu'un rapport molaire du tantale par rapport au carbone d'au moins environ 0,4 permet de précipiter aux joints de grains une proportion de TaC suffisante par rapport aux carbures $M_{23}C_6$.

La présence de carbures intergranulaires de type $M_{23}C_6$ riches en chrome

reste souhaitable pour permettre une certaine diffusion de chrome le long des joints de grains et l'invention prévoit en conséquence un rapport molaire Ta/C de l'ordre de 0,4 à 1 (correspondant à un rapport pondéral de l'ordre de 6,0 à 15,1). De préférence, le rapport molaire Ta/C est de 0,45 à 0,9, très avantageusement de 0,48 à 0,8, notamment de l'ordre de 0,5 à 0,7 (rapport pondéral de préférence de 6,8 à 13,6, très avantageusement de 7,2 à 12,1 notamment de l'ordre de 7,5 à 10,6).

Ainsi, la résistance de l'alliage selon l'invention est optimisée par la présence de deux types de carbures aux propriétés complémentaires, tant du point de vue des propriétés mécaniques que de la résistance à la corrosion : $(Cr,W)_{23}C_6$, qui agit comme source de chrome et comme renfort mécanique jusqu'aux hautes températures ; et TaC qui reprend le renfort mécanique à très haute température et qui s'oppose dans des conditions oxydantes et/ou corrosives à la pénétration du milieu oxydant ou corrosif respectivement.

Les constituants indiqués ci-dessus suffisent à assurer les excellentes propriétés de l'alliage selon l'invention, sans recourir à des éléments d'addition coûteux ou du moins très réactifs nécessitant de grandes précautions lors de l'élaboration, tels que bore, yttrium ou autres terres rares, hafnium, rhénium... De tels éléments pourraient éventuellement être incorporés à l'alliage selon l'invention mais il ne s'agirait pas d'un mode de réalisation préféré puisqu'on perdrait les avantages liés au coût et à la facilité de fabrication.

L'alliage peut contenir néanmoins d'autres éléments constitutifs usuels ou impuretés inévitables. Il comporte en général :

- du silicium en tant que désoxydant du métal fondu lors de l'élaboration et du moulage de l'alliage, à raison de moins de 1 % en poids ;
- du manganèse également désoxydant, à raison de moins de 0,5 % en poids ;
- du zirconium en tant que piègeur d'éléments indésirables tels que le soufre ou le plomb, à raison de moins de 0,1 % en poids ;
- du fer, en une proportion pouvant aller jusqu'à 3 % en poids sans altération des propriétés du matériau ;
- la quantité cumulée des autres éléments introduits à titre d'impuretés avec les constituants essentiels de l'alliage (« impuretés inévitables ») représente

avantageusement moins de 1 % en poids de la composition de l'alliage.

Un exemple particulièrement préféré d'alliage selon l'invention a une composition dans laquelle les éléments sont dans des proportions de l'ordre de :

5	Cr	29	%
	Ni	8,5	%
	C	0,38	%
	W	5,7	%
	Ta	2,9	%
10	Fe	< 3	%
	Si	< 1	%
	Mn	< 0,5	%
	Zr	< 0,1	%
	Impuretés	< 1	%
15	Co	reste	

de préférence exempt de B, Hf, Y, Dy, Re, autres terres rares.

Un autre alliage préféré selon l'invention a une composition dans laquelle les éléments sont dans des proportions de l'ordre de :

20	Cr	28	%
	Ni	8,5	%
	C	0,22	%
	W	5,7	%
25	Ta	3	%
	Fe	< 3	%
	Si	< 1	%
	Mn	< 0,5	%
	Zr	< 0,1	%
30	Impuretés	< 1	%
	Co	reste	

de préférence exempt de B, Hf, Y, Dy, Re, autres terres rares.

L'alliage selon l'invention, lorsqu'il est exempt d'éléments hautement

réactifs tels que B, Hf, les terres rares dont Y, Dy, Re, peut être mis en forme très facilement par fusion et coulée classique avec des moyens conventionnels, notamment par fusion inductive sous atmosphère au moins partiellement inerte et coulée en moule de sable.

5 Après coulée, la microstructure désirée peut avantageusement être atteinte par un traitement thermique en deux étapes :

- une phase de mise en solution comprenant un recuit à une température de 1100 à 1250°C, notamment de l'ordre de 1200°C, pendant une durée pouvant aller notamment de 1 à 4 heures, avantageusement de l'ordre de 2 heures ; et

10 - une phase de précipitation de carbures comprenant un recuit à une température de 850 à 1050°C, notamment de l'ordre de 1000°C, pendant une durée pouvant aller notamment de 5 à 20 heures, avantageusement de l'ordre de 10 heures.

15 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un article par fonderie à partir d'un alliage tel que décrit précédemment, avec les étapes du traitement thermique ci-dessus.

Le procédé peut comprendre au moins une étape de refroidissement, après la coulée et/ou après la première phase de traitement thermique, ainsi qu'à l'issue du traitement thermique.

20 Les refroidissements intermédiaires et/ou final peuvent se faire par exemple par refroidissement à l'air, notamment avec un retour à la température ambiante.

25 L'alliage selon l'invention peut être utilisé pour fabriquer toutes sortes de pièces sollicitées mécaniquement à haute température et/ou amenées à travailler en milieu oxydant ou corrosif. L'invention a encore pour objets de tels articles fabriqués à partir d'un alliage tel que décrit précédemment, notamment par fonderie.

30 Parmi de telles applications on peut citer notamment la fabrication d'articles utilisables pour l'élaboration ou la transformation à chaud du verre, par exemple des assiettes de fibrage pour la fabrication de laine minérale.

La remarquable résistance mécanique à haute température en milieu corrosif de l'alliage selon l'invention permet d'augmenter très sensiblement la durée de vie des outillages de mise en forme du verre en fusion.

L'invention est illustrée par les exemples suivants ainsi que la figure unique qui représente une microphotographie de la structure d'un alliage selon l'invention.

EXEMPLE 1

5 Par la technique de fusion inductive sous atmosphère inerte (notamment argon) on prépare une charge fondue de la composition suivante que l'on met ensuite en forme par simple coulée en moule de sable :

	Cr	29,0 %
	Ni	8,53 %
10	C	0,38 %
	W	5,77 %
	Ta	2,95 %
	Résiduels : Fe	< 3 %
	Si	< 1 %
15	Mn	< 0,5 %
	Zr	< 0,1 %
	autres sommés	< 1 %

le reste étant constitué par du cobalt.

20 La coulée est suivie par un traitement thermique comportant une phase de mise en solution pendant 2 heures à 1200°C et une phase de précipitation des carbures secondaires pendant 10 heures à 1000°C, chacun de ces paliers finissant par un refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante.

La microstructure de l'alliage obtenu, révélée par microscopie optique ou électronique, suivant les techniques métallographiques classiques et
25 éventuellement microanalyse X, est composée d'une matrice de cobalt stabilisée en structure cubique face centrée par la présence du nickel, comportant divers éléments en solution solide : Cr, Ta, W, ainsi que différents carbures présents à l'intérieur des grains et aux joints de grains. Cette structure est visible sur la figure unique : les joints de grains qui n'apparaissent pas sur la microphotographie avec
30 le grossissement utilisé ont été figurés par les lignes 1 en trait fin. A l'intérieur des grains délimités par les joints 1, la phase intragranulaire est constituée de carbures secondaires 2 fins de type $(Cr,W)_{23}C_6$ précipités de façon régulière dans la matrice qui apparaissent sous la forme de petits points. Aux joints de grains, on

trouve une phase intergranulaire dense mais discontinue composée de carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ eutectiques 3 qui apparaissent en sombre et de carbures de tantale TaC 4 qui apparaissent sous la forme de petits îlots clairs bien distincts les uns des autres.

- 5 Avec un rapport molaire du tantale par rapport au carbone dans la composition de l'alliage égal à 0,51, la phase intergranulaire est composée pour environ 50 % en volume de carbures 3 de chrome et de tungstène et environ 50 % de carbures 4 de tantale.

10 Les propriétés de résistance mécanique à haute température de l'alliage ont été évaluées dans les trois tests suivants :

- mesure de la contrainte (en MPa) à rupture en traction à 900°C sur une éprouvette cylindrique d'une longueur totale de 40 mm comportant deux extrémités de fixation à la machine de traction longues chacune de 9 mm et une partie intermédiaire utile de 4 mm de diamètre et 22 mm de longueur, avec une

15 vitesse de traction de 2 mm/min ;

- mesure de l'allongement (en %) à rupture en traction à 900°C dans les conditions ci-dessus ;

- mesure de la tenue (en heures) en fluage à 1050°C sous 35 MPa sur une éprouvette cylindrique d'une longueur totale de 80 mm comportant deux

20 extrémités de fixation longues chacune de 17,5 mm et une partie intermédiaire utile de 6,4 mm de diamètre et 45 mm de longueur.

Les propriétés de résistance à l'oxydation à l'air et à la corrosion par le verre ont été évaluées dans un test consistant à faire tourner une éprouvette cylindrique de 10 mm de diamètre et 100 mm de long, à moitié immergée dans un

25 bain de verre fondu du type ci-dessous à 1080°C pendant 125 heures. Le résultat est donné par la profondeur (en mm) de la zone érodée à la hauteur du point triple éprouvette-verre fondu-air chaud. La composition du verre est approximativement la suivante (en parties en poids) :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SO ₃
64,7	3,4	0,17	7,2	3	15,8	1	4,5	0,25

30 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

La capacité de cet alliage à être utilisé pour constituer un outillage de mise

en forme du verre fondu a été évaluée dans l'application à la fabrication de laine de verre. Une assiette de fibrage de 400 mm de diamètre de forme classique a été fabriquée par coulée et traitement thermique comme ci-dessus, puis utilisée dans des conditions industrielles pour fibrer un premier verre à la température de 1080°C.

L'assiette est utilisée jusqu'à ce que son arrêt soit décidé suite à la ruine de l'assiette déclarée par une détérioration visible ou par une qualité de fibre produite devenue insuffisamment bonne. La durée de vie (en heures) de l'assiette ainsi mesurée est de 540 heures.

Dans les mêmes conditions, la durée de vie d'une assiette de fibrage en un superalliage à base de nickel est de 150 h, pour un alliage à base de nickel suivant le brevet FR-A-2 536 385 de la composition suivante, ayant subi le même traitement thermique de précipitation de carbures que celui de l'exemple 1 :

	Ni	54,5 à 58	% en poids
15	Cr	27,5 à 28,5	%
	W	7,2 à 7,6	%
	C	0,69 à 0,73	%
	Si	0,6 à 0,9	%
	Mn	0,6 à 0,9	%
20	Fe	7 à 10	%
	Co	< 0,2	%

La microstructure de cet alliage est composée d'une matrice de nickel comportant des carbures de type $M_{23}C_6 = (W,Cr)_{23}C_6$ répartis de façon homogène dans la matrice en formant une phase intergranulaire continue.

L'alliage de l'exemple 1 permet notamment grâce à son excellente tenue au fluage et à sa très bonne résistance à la corrosion une augmentation conséquente de la durée de vie de l'assiette, multipliée d'un facteur 3,6 par rapport à l'alliage classique.

30 EXEMPLE 2

On prépare comme à l'exemple 1 et on évalue de la même façon les propriétés d'un autre alliage selon l'invention de la composition suivante :

	Cr	28,2 %
	Ni	8,60 %
	C	0,22 %
	W	5,71 %
5	Ta	3,04 %
	résiduels : Fe	<3 %
	Si	<1 %
	Mn	<0,5 %
	Zr	<0,1 %
10	autres sommés	<1 %

le reste étant constitué par du cobalt.

Sa microstructure se distingue de celle de l'exemple 1 par des phases intergranulaires toujours discontinues mais moins denses, en raison de la plus faible teneur en carbone, et constituées principalement de carbures de tantale
 15 TaC (rapport molaire Ta/C = 0,91).

Les résultats des essais de tenue mécanique et à la corrosion figurent dans le tableau 1.

Cet alliage est remarquable surtout par ses propriétés mécaniques, en particulier une très grande ductilité à chaud reflétée par l'allongement à rupture à
 20 900°C, et une résistance en fluage très honorable, décuplée par rapport à un alliage usuel à base de nickel.

Sa capacité à résister au choc thermique en fait un matériau avantageux pour constituer des assiettes de fibrage pour la fabrication de laine de verre, comme en témoigne un essai de fibrage en conditions industrielles : en dépit de la
 25 tendance à la corrosion de l'alliage de l'exemple 2, la durée de vie de l'assiette est d'environ 720 heures. La fragilisation résultant de l'attaque par le verre a été compensée par les bonnes propriétés mécaniques de l'alliage. Dans les mêmes conditions (différentes de celles de l'exemple 1), la durée de vie d'une assiette en superalliage à base de nickel classique indiqué à l'exemple 1 n'est que de 250 h.

TABLEAU 1

	EX. 1	EX. 2
contrainte à rupture en traction à 900°C (MPa)	287	247
allongement à rupture en traction à 900°C (%)	34	38
tenue en fluage à 1050°C sous 35 MPa (h)	954	335
profondeur de la zone érodée en bain de verre fondu (mm)	0,0	0,6

EXEMPLES COMPARATIFS 1 à 9

- 5 D'autres alliages ont été élaborés à titre comparatif en choisissant des teneurs en les éléments constitutifs en dehors des gammes caractéristiques de l'invention. Leurs compositions sont reportées dans le tableau 2 : pour chaque alliage, on a souligné la ou les teneurs non conformes à l'invention.

10

TABLEAU 2

	Co	Ni	C	Cr	W	Ta
EX. COMP. 1	<u>0</u>	<u>base</u>	0,44	30,1	4,65	3,37
EX. COMP. 2	base	8,23	<u>0,19</u>	30,0	5,78	<u>1,85</u>
EX. COMP. 3	base	8,86	<u>0,98</u>	29,0	<u>0,0</u>	2,87
EX. COMP. 4	base	8,45	0,39	29,7	<u>2,94</u>	<u>0,02</u>
EX. COMP. 5	base	8,74	0,37	28,2	5,59	<u>5,84</u>
EX. COMP. 6	base	8,14	0,33	<u>25,7</u>	5,97	<u>4,17</u>
EX. COMP. 7	base	9,16	0,38	<u>39,9</u>	6,34	2,62
EX. COMP. 8	base	7,58	0,35	29,1	<u>3,06</u>	3,80
EX. COMP. 9	base	7,96	0,34	29,2	<u>8,87</u>	2,88

L'alliage de l'exemple comparatif 1 ne diffère d'un alliage selon l'invention que par sa matrice qui est de nickel au lieu d'être constituée de cobalt. Bien que le mode de renforcement soit le même que pour un alliage selon l'invention (teneur en carbone et rapport Ta/C conforme à l'invention), cet alliage a une tenue
5 au fluage 30 fois moindre et une ductilité plus faible (avec un allongement à la rupture 3 fois moindre) que l'alliage selon l'invention.

L'alliage de l'exemple comparatif 2 a une tenue au fluage de seulement 74 heures dans les conditions spécifiées plus haut, et présente une très forte tendance à la corrosion avec une zone érodée profonde de 0,83 mm dans l'essai
10 à l'éprouvette tournante. Ce mauvais comportement s'explique par la teneur un peu faible en carbone et trop faible en tantale qui conduit à une faible densité de carbures $M_{23}C_6$ et TaC procurant un renfort intergranulaire et intragranulaire insuffisant et à une trop faible disponibilité du chrome aux joints de grains et limitant la vitesse de diffusion des atomes de chrome vers le front de corrosion.

L'alliage de l'exemple comparatif 3 présente également une très forte
15 tendance à la corrosion avec une zone érodée profonde de 0,80 mm, malgré sa teneur élevée en carbone. La caractérisation de la microstructure de l'alliage a montré l'existence d'un réseau intergranulaire très dense et continu de carbures, constitué à 80% de carbures de chrome et à 20% de carbures de tantale. Comme
20 le superalliage à base de nickel discuté dans l'exemple 1, cet alliage est pénalisé par sa teneur trop élevée en carbone et est moins performant que l'alliage selon l'invention renforcé par une phase intergranulaire non continue de carbures. En outre, en l'absence totale de tungstène, les carbures de chrome sont moins résistants à haute température que les carbures eutectiques $(Cr,W)_{23}C_6$, d'où une
25 plus grande faiblesse mécanique à haute température.

L'alliage de l'exemple comparatif 4 a une tenue au fluage médiocre de l'ordre de 200 heures avec une tendance sensible à la corrosion (profondeur d'érosion de 0,33 mm). Cet exemple illustre l'importance des carbures de tantale dans la résistance mécanique et à la corrosion. En effet cet alliage se caractérise
30 par une quasi absence de tantale, qui conduit à la précipitation exclusive de carbures de chrome. La réduction des performances mécaniques à haute température, due au défaut des carbures de tantale plus réfractaires et aussi à la teneur relativement faible en tungstène, ne permet pas de compenser la faiblesse

vis à vis de la corrosion et rend le matériau incompatible avec des utilisations à haute température en milieu corrosif (contrairement à l'alliage de l'exemple 2 qui compense la tendance à la corrosion par d'excellentes propriétés mécaniques à haute température).

5 L'alliage de l'exemple comparatif 5 a une microstructure présentant une précipitation intergranulaire dense et homogène constituée exclusivement de carbures de tantale, due à la très haute teneur en tantale et au rapport molaire Ta/C supérieur à 1. La totalité du chrome étant de ce fait en solution solide dans la matrice, la couche protectrice d'oxyde de chrome ne se forme pas dans de
10 bonnes conditions, apparemment suite à une diffusion trop lente du chrome matriciel, d'où une érosion sensible au test de corrosion.

L'alliage de l'exemple comparatif 6 est lui aussi très sensible à la corrosion avec une zone érodée profonde de 2,50 mm au test à l'éprouvette tournante. Cette fois, c'est la trop faible teneur en chrome qui est responsable de ce
15 comportement, en ce sens qu'elle n'est pas suffisante pour assurer la formation et le maintien de la couche superficielle de Cr_2O_3 . En outre, la teneur en tantale relativement élevée ne favorise pas la formation d'une quantité suffisante de carbures de chrome intergranulaires.

L'alliage de l'exemple comparatif 7 a lui une trop forte teneur en chrome qui
20 fait basculer sa microstructure de solidification dans un système métallurgique différent des autres alliages avec une précipitation secondaire sous forme de précipités aciculaires et un réseau intergranulaire dense constitué de carbures de chrome et de composés du chrome. Il présente de ce fait une rigidité trop importante reflétée par un allongement à la rupture de seulement 1,5%.

25 L'alliage de l'exemple comparatif 8 a une contrainte à rupture en traction à 900°C de 257 MPa et une tenue au fluage d'environ 300 heures avec une certaine tendance à la corrosion (profondeur d'érosion 0,40 mm). La densité des carbures étant fixée par la teneur en carbone, la faible teneur en tungstène de cet alliage se traduit par un taux de durcissement en solution solide plus faible, d'où la
30 faible résistance mécanique en traction à chaud et en fluage.

L'alliage de l'exemple comparatif 9 a une très forte tendance à la corrosion avec une profondeur d'érosion de 1,50 mm au test de corrosion. La trop grande présence de tungstène dans la composition conduit à une modification importante

du matériau à haute température par oxydation du tungstène sous forme de composés volatils de type WO_3 , responsable de la dégradation du comportement en corrosion.

Comme le montrent les exemples précédents, la bonne résistance
5 mécanique à haute température en présence d'un milieu corrosif des alliages selon l'invention, obtenue par une sélection soignée des teneurs notamment en chrome, tungstène et surtout carbone et tantale, est le résultat de la combinaison suivante : renfort des joints de grains dû aux carbures de tantale et
10 éventuellement aux carbures de chrome et de tungstène intergranulaires ; blocage de la fissuration par la dispersion discontinue d'une quantité limitée de carbures de chrome et de tungstène intergranulaires ; blocage de la pénétration du milieu corrosif par la présence de carbures de tantale; disponibilité de chrome sous forme précipitée.

L'invention qui a été décrite dans le cas plus particulier de la mise en forme
15 du verre fondu n'est nullement limitée à cette application spécifique et concerne généralement tous les domaines où l'on exige des matériaux une bonne résistance à haute température.

REVENDEICATIONS

1. Alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute température, en particulier en milieu oxydant ou corrosif, comprenant essentiellement les éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage) :

5	Cr	26 à 34	%
	Ni	6 à 12	%
	W	4 à 8	%
	Ta	2 à 4	%
10	C	0,2 à 0,5	%
	Fe	moins de 3	%
	Si	moins de 1	%
	Mn	moins de 0,5%	
	Zr	moins de 0,1%	

15 le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant de l'ordre de 0,4 à 1.

2. Alliage selon la revendication 1, dans lequel les proportions des éléments sont dans les gammes suivantes :

	Cr	28 à 32	%
20	Ni	8 à 10	%
	W	5 à 7	%
	Ta	2,5 à 3,5	%
	C	0,3 à 0,45	%

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport molaire du tantale par rapport au carbone est de l'ordre de 0,45 à 0,9.

4. Alliage selon la revendication 3, dans lequel les éléments sont dans des proportions de l'ordre de :

	Cr	29	%
	Ni	8,5	%
30	C	0,38	%
	W	5,7	%
	Ta	2,9	%

5. Alliage selon la revendication 1, dans lequel les éléments sont dans des proportions de l'ordre de :

	Cr	28	%
	Ni	8,5	%
5	C	0,22	%
	W	5,7	%
	Ta	3	%

6. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente une phase intergranulaire de carbures discontinue.

10 7. Article, notamment article utilisable notamment pour l'élaboration ou la transformation à chaud du verre, réalisé en un alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, notamment par fonderie.

8. Article selon la revendication 7, obtenu par fonderie et ayant subi un traitement thermique après coulée de l'alliage.

15 9. Article selon l'une quelconque des revendications 7 à 8 consistant en une assiette de fibrage pour la fabrication de laine minérale.

10 10. Procédé de fabrication d'un article selon la revendication 8 comprenant la coulée de l'alliage fondu dans un moule approprié, et un traitement thermique de l'article moulé comprenant un premier recuit à une température de 1100 à 1250°C et un second recuit à une température de 850 à 1050°C.

1/1

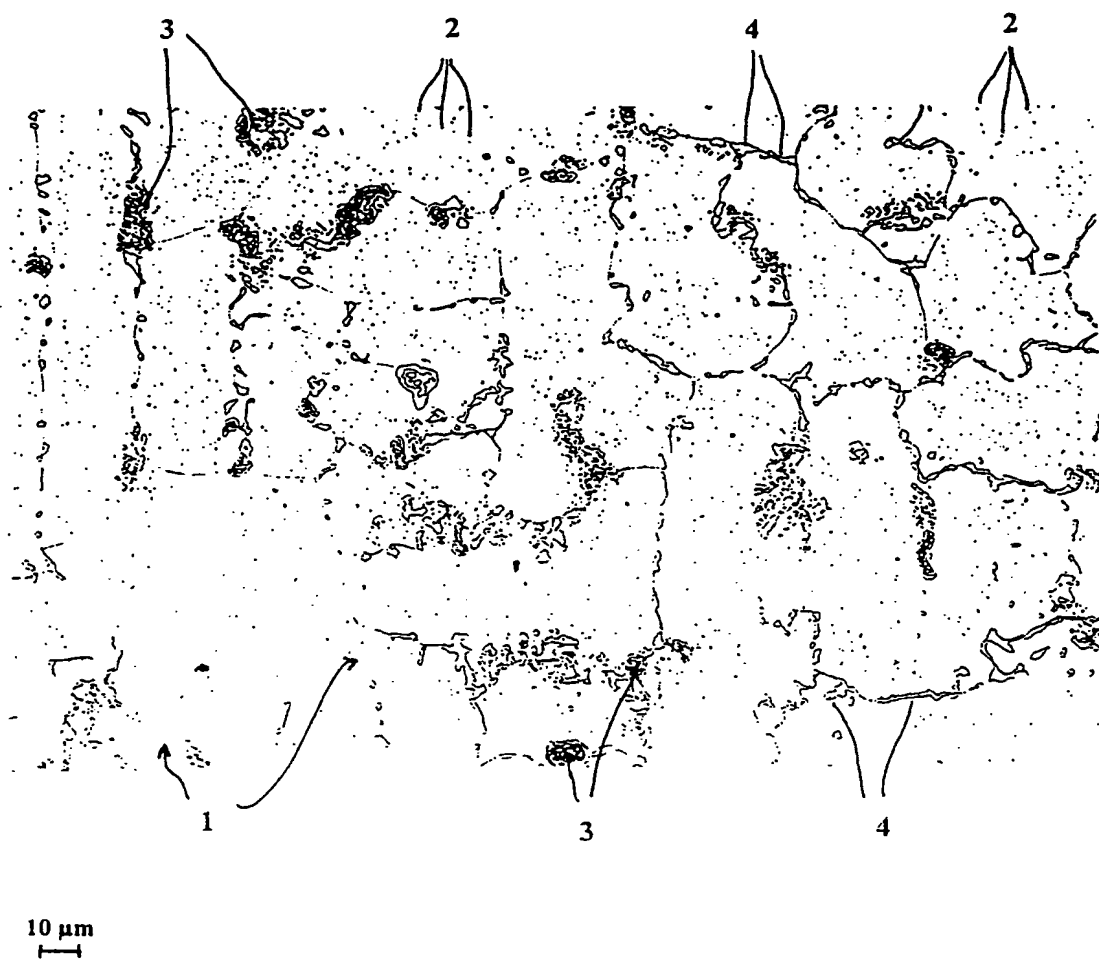


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C22C19/07 C03B37/095 C22F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22C C03B C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 186 797 A (GEN ELECTRIC) 9 July 1986 see claim 1	1
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 252 (C-512), 15 July 1988 -& JP 63 038562 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 19 February 1988 see abstract	1
A	----- WO 88 09393 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 1 December 1988 cited in the application see claim 1	1
A	----- US 4 789 412 A (NAKAMURA SHIGEYOSHI ET AL) 6 December 1988 see claim 9 -----	10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 1998

Date of mailing of the international search report

14/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gregg, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0186797 A	09-07-1986	CN 1011984 B	13-03-1991
		IN 164571 A	15-04-1989
		JP 1779081 C	13-08-1993
		JP 4059378 B	22-09-1992
		JP 61149450 A	08-07-1986
		US 4938805 A	03-07-1990
WO 8809393 A	01-12-1988	US 4820324 A	11-04-1989
		AU 597218 B	24-05-1990
		AU 1546288 A	21-12-1988
		CA 1335760 A	06-06-1995
		CN 1014533 B	30-10-1991
		DE 3871341 A	25-06-1992
		EP 0317579 A	31-05-1989
		IN 169492 A	26-10-1991
		JP 1503244 T	02-11-1989
US 4789412 A	06-12-1988	JP 63011638 A	19-01-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Je Internationale No
PCT/FR 98/02056

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C22C19/07 C03B37/095 C22F1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C22C C03B C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 186 797 A (GEN ELECTRIC) 9 juillet 1986 voir revendication 1 ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 252 (C-512), 15 juillet 1988 -& JP 63 038562 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 19 février 1988 voir abrégé ----	1
A	WO 88 09393 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 1 décembre 1988 cité dans la demande voir revendication 1 ----	1
A	US 4 789 412 A (NAKAMURA SHIGEYOSHI ET AL) 6 décembre 1988 voir revendication 9 -----	10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gregg, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Je Internationale No

PCT/FR 98/02056

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0186797 A	09-07-1986	CN 1011984 B	13-03-1991
		IN 164571 A	15-04-1989
		JP 1779081 C	13-08-1993
		JP 4059378 B	22-09-1992
		JP 61149450 A	08-07-1986
		US 4938805 A	03-07-1990
WO 8809393 A	01-12-1988	US 4820324 A	11-04-1989
		AU 597218 B	24-05-1990
		AU 1546288 A	21-12-1988
		CA 1335760 A	06-06-1995
		CN 1014533 B	30-10-1991
		DE 3871341 A	25-06-1992
		EP 0317579 A	31-05-1989
		IN 169492 A	26-10-1991
US 4789412 A	06-12-1988	JP 1503244 T	02-11-1989
		JP 63011638 A	19-01-1988